

MODULARIO
104/1M

Mod. C.E. - 1.4-7

3
10/03/2001 PRO
10/02/2001
12/28/01



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale

N.

MI2001 A 000008



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, il

08 NOV. 2001

IL DIRIGENTE

Ing. Giorgio ROMANI

I, ROSARIA CALDERARO

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on JANUARY 03, 2001 (No. MI2001 A 000008)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

Rosalina -----

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000008

It is hereby declared that the attached document is the true copy of the original document filed together with the above mentioned application for a patent, the data of which result from the enclosed filing minuted.

Rome, NOV. 08, 2001

Signed for the Director
of the Department
Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE "ROMA"
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2342/031

A. APPLICANT (1)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 00000008297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

Surname name SAMA DANIELE
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI
 tax code no. 0000010441370151

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./classe):
"PERFLUOROPOLYETHER ADDITIVES FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name
1) MARCHIONNI GIUSEPPE
2) ZOMPATORI ALBERTO
Surname, name
3) CHITTOFRATI ALBA
4)

F. PRIORITY:

priority code
country type
1) number
2) date

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

- 1) RES/YES no 331 description with abstract and claims
2) RES/YES no drawing figures
3) 1 RES/YES/NO power of attorney /reference to general power MI97A 001767
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor
5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations
6) RES/YES/NO authorisation
7) RES/YES/NO complete name of applicant
8) receipt for payment of lire 565.000 date
Certified copy of this document required? YES/NO YES

COMPILED ON 03/01/2001

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

MILANO

code 15

PROVINCIAL DEPT. IND. COMMERCE AND HANDICRAFT OF

MI200TA 000008

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO

Reg. A

Year 2001

day 3

of the month of JANUARY

hundred and

additional pages for the

The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 001

granting of the above-mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

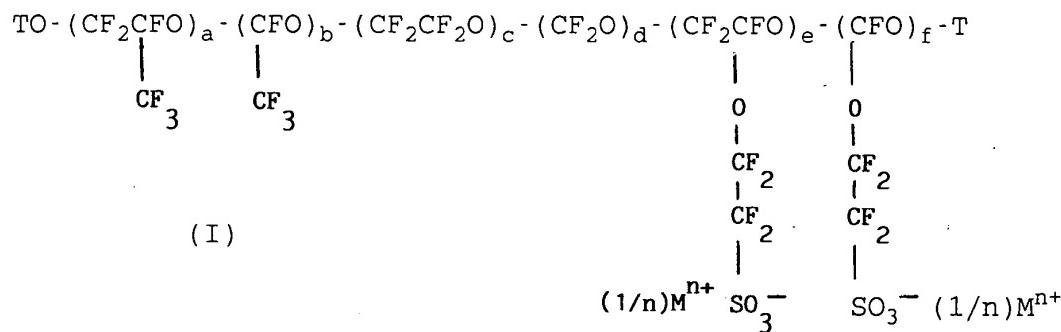
THE REGISTRAR

M. PETRALIA

PERFLUOROPOLYETHER ADDITIVES FOR ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Electrolytic compositions comprising a perfluoropolyether additive of formula (I):



wherein:

the coefficients d,e,f are integers; the coefficients a,b,c can be zero or integers; the sum a+b+c+d+e+f is such that the number average molecular weight ranges from 500 to 5×10^5 ;
T are end groups $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-$,
 $(1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{COO}^-$, $(1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(1/n)\text{M}^{n+})_2\text{CF}_3$;
 M^{n+} is a cation having valence n=1-4.

Description of the industrial invention in the name of:
Ausimont S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3

* * * * *

The present invention relates to additives which allow to improve the wettability of the components of an electrochemical system.

Specifically, the invention relates to perfluoropolyether additives having perfluoroalkansulphonated groups, which used in electrolytic compositions, guarantee a better wettability of electrodes and separatory membranes of electrochemical systems, such as for example lithium batteries, maintaining a high conductivity.

It is known in the prior art that the electrolytes for electrochemical systems working at high voltage, such as for example lithium batteries, are prepared by dissolving one or more conductive salts in one or more aprotic dipolar solvents to obtain an electrolytic solution. The obtained solution has the purpose to swell the polymer membranes which separate the electrodes of the electrolytic cell assuring the system conductivity. The more effective the electrolyte the more its capability to quickly and completely wet the components of the electrochemical cell, such as for example electrodes and separatory membrane.

It is known that the wettability of a liquid towards a solid substratum depends on the surface tension of the liquid with respect to the solid. To obtain the wettability of the separatory polymer membrane, the electrolyte solution must have a surface tension at least equal to that of the membrane and preferably lower to increase the wettability efficacy and homogeneity. Generally, the electrolytic solutions used in the prior art show a high surface tension and a high viscosity, which prevent an effective wettability of the separatory membrane and of the electrodes. Besides, the small sizes and the compact form of the batteries make more difficult the membrane wettability.

Therefore one tries to have available electrolytic solutions which even maintaining a good conductivity, have a lower surface tension with respect to the separatory membrane to have better wetting properties. The improvement of the wetting properties of the electrolyte implies the further advantage to be able to use electrodes having a lower porosity and therefore a higher energy density.

Special techniques, such for example processes under vacuum or under pressure, can be used to make more effective the wettability of the cell components from the electrolyte. However, these techniques undesirably complicate the impregnation process and lengthen the times required for the achie-

vement of the electrolytic cell.

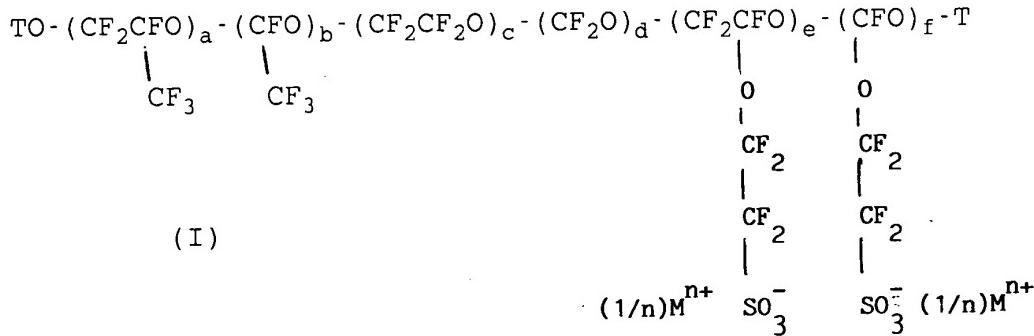
Another way to decrease the surface tension of electrolytic solutions and therefore to increase their wetting capability is the addition of surfactants to the electrolytic solutions. Often, however, the surfactants used in the prior art have negative effects as regards the electrochemical cell performances, since they decrease the electrolyte chemical and thermal stability or reduce the cell ionic conductivity.

Patent application WO 99/30381 relates to perfluorinated imide salts which, when used in an electrolytic solution, allow to improve the wetting properties thereof towards the electrodes and the separatory membrane. Tests carried out by the Applicant, see the comparative Examples, show that the imide salt $(C_4F_9SO_2)_2N^+Li^+$ exemplified in WO 99/30381, when added to an electrolytic solution, produces a lowering of the surface tension of the solution. However, the reduction of the surface tension is just sufficient to guarantee the wettability of the separatory membrane, since the surface tension of the resulting solution is very similar to the critical surface tension of the substratum. Besides, the synthesis process of bis(perfluoroalkylsulphonyl)imides described in the mentioned patent application is complex since it requires various synthesis steps. The obtained products are therefore very expensive.

The need was felt to have available cheaper additives able to increase the wetting properties of electrolytic solutions towards electrodes and separatory membranes, thus making quicker and more effective the preparation process of electrochemical cells.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found an additive capable to improve the wetting properties of the electrolytic solutions towards the components of an electrochemical cell, without negatively affecting the chemical and thermal stability of the cell and its performances in conductivity terms.

An object of the invention are electrolytic compositions comprising a perfluoropolyether additive of formula (I):



wherein:

the coefficients d,e,f are integers; the coefficients a,b,c can be zero or integers; said units are statistically distributed along the chain, the sum a+b+c+d+e+f is such that the number average molecular weight ranges from 500 to 5×10^5 , preferably from 1,000 to 50,000;

T are end groups selected from $-CF_2X$ ($X=F, CF_3, Cl$), $-C_3F_7$, $-CF(CF_3)COO^- (1/n)M^{n+}$, $-CF_2COO^- (1/n)M^{n+}$, $-CF_2C(O(1/n)M^{n+})_2CF_3$; M^{n+} is a cation having valence $n=1-4$; alkaline metal cations (for example Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+); alkaline-earth metal cations (for example Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}); metal cations of the group IIIA (for example Al^{3+}); transition metal cations (for example Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+}); tetraalkylammonium NR_4^+ cations, trialkylammonium NR_3^+ cations, wherein R is selected from H, a linear or branched when possible C_1-C_4 lower alkyl can be mentioned.

Preferably as additives of the present invention monovalent cations ($n=1$), more preferably $M=Li$ are used. The selection of the cation and of the molecular weight of the perfluoro-polyether additive must be such to assure the stability of the electrolytic solution.

The electrolytic compositions of the invention, besides the additive of formula (I), comprise:

- one or more aprotic polar solvents;
- a conductive salt having the function to assure the ionic conductivity inside the cell.

As conductive salt to be used in the electrolytic composition of the invention, salts commonly employed in electrochemical systems can be used. Salts can be mentioned wherein the cation is selected from the group comprising

proton, alkaline, alkaline-earth metals, trivalent metals, tetra-alkylammonium and the anion is selected from: PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)\text{N}^-$, $\text{R}_{fv}\text{SO}_3^-$ wherein R_{f1} , R_{f2} , R_{fv} are independently selected from $\text{C}_1\text{-C}_4$ perfluoroalkyl groups optionally containing heteroatoms. PF_6^- , ClO_4^- are preferably used.

The solvents used to dissolve the conductive salt and the perfluoropolyether additive of the invention are aprotic polar solvents having a limited content of water, preferably lower than 50 ppm, such as for example 1,2-dimethoxyethane, 1,2-die-thoxyethane, 1,3-dioxolane, 2-methyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, diethylcarbonate, propylencarbonate, ethylenecarbonate, dimethylcarbonate, N,N-dimethylformamide, dimethylsulphoxide. Preferably ester carbonates are used as aprotic polar solvents. It has been found by the Applicant that the additives of the invention, specifically those with M monovalent, are particularly soluble in the above mentioned solvents.

Generally, the concentration of conductive salt in the electrolytic solution is higher than 0.5 moles/litre, preferably in the range 0.5-2 moles/litre, the concentration of the perfluoropolyether additive is higher than 10 meq/litre (calculated as cation M^{n+}), preferably in the range 10 meq/litre-500 meq/litre.

It is known that in electrochemical cells the ionic species are at least partially dissolved or dispersed in a matrix material having the function to separate the anode and the cathode avoiding short circuits. The matrix material can be in the form of solid, liquid polymer, gel or porous membrane. The solid polymer materials, crosslinked and not, suitable to be used as matrix in electrochemical cells are selected from polyethylenoxide, polyesters, polyacrylates, polyvinilydenfluoride, polyacrylonitrile, having a water content preferably lower than 50 ppm. Usually, as matrix material in the form of porous solid membranes, microporous polymers are used, such for example polyethylene, polypropylene having a surface tension in the range 28-35 mN/m (dyne/cm).

The additives of the invention allow to decrease the surface tension of the electrolytic solution and to increase its wetting properties towards electrodes and separatory membranes of the electrochemical cell.

The additives of the invention show a high thermal stability, even at temperatures of the order of 300°C and show a high chemical stability in the use conditions of the electrochemical cells. The perfluoropolyether compounds of the invention, besides increasing the wetting properties of the electrolytic solution, contribute to the system charge transport, and therefore to its conductivity, by their

dissociable cations (see the Examples).

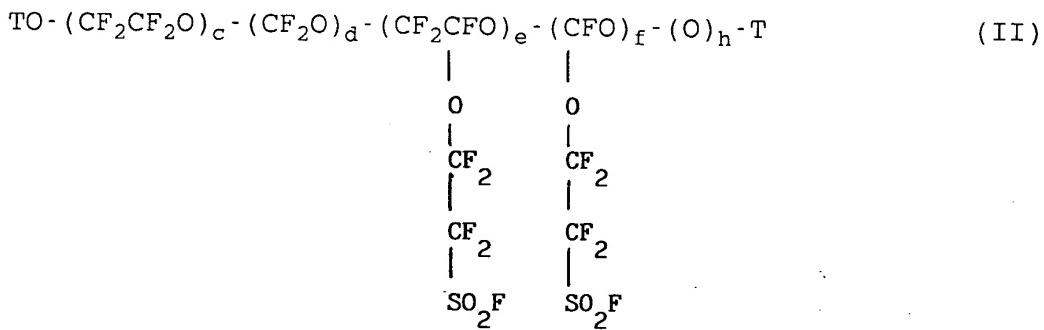
Another advantage of the present invention resides in that the surface tension lowering conferred by the additives of the invention allows the use of solvents having a high viscosity and surface tension, such as for example propylene carbonate. In fact, in absence of additives, such as the products of the invention, which lower the surface tension of the solution, said solvents must be used in admixture with other solvents (for example dimethoxyethane, dimethylcarbonate, etc.) which have the further effect to lower the dielectric constant of the medium, worsening the electrochemical system efficiency. Therefore, the additives of the invention allow to increase the system conductivity, and the consequent battery functionality.

The perfluoropolyether additives of the present invention contain one or more perfluorinated units of the type
 $-(CF_2CF(CF_3)O)-$, $-(CF(CF_3)O)-$, $-(CF_2CF_2O)-$, $-(CF_2O)-$,
 $-(CF_2CF(OCF_2CF_2SO_3^-(1/n)M^{n+})O)-$, $-(CF(OCF_2CF_2SO_3^-(1/n)M^{n+})O)-$
statistically distributed along the chain and in an amount variable depending on the operating process conditions mentioned below.

The perfluoropolyether additives of the invention are obtainable by conversion of the fluorosulphonic groups $-SO_2F$ into $-SO_3M$ carried out on the homopolymers of the monomer

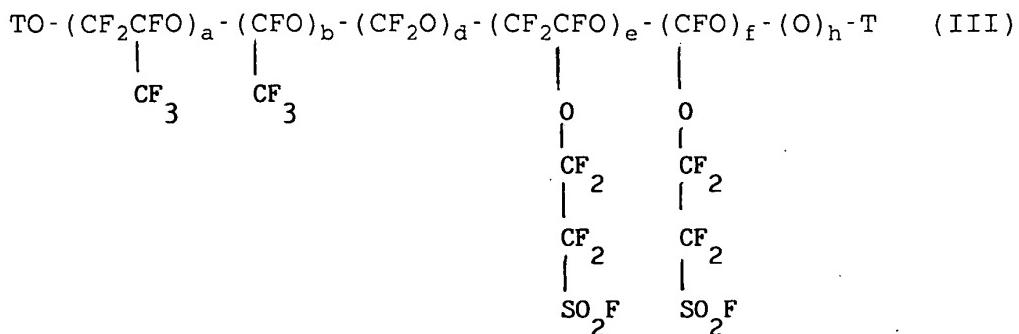
$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ (perfluoro 3-oxa 5-fluorosulphonyl 1-pentene), or on the copolymers of said monomer with perfluoroolefins. The perfluoroolefins used as comonomers of $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ are preferably tetrafluoroethylene and/or perfluoropropene.

When tetrafluoroethylene is used as comonomer of the perfluoro 3-oxa 5-fluorosulphonyl 1-pentene ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$), perfluoropolyether copolymers having structure (II) are obtained:



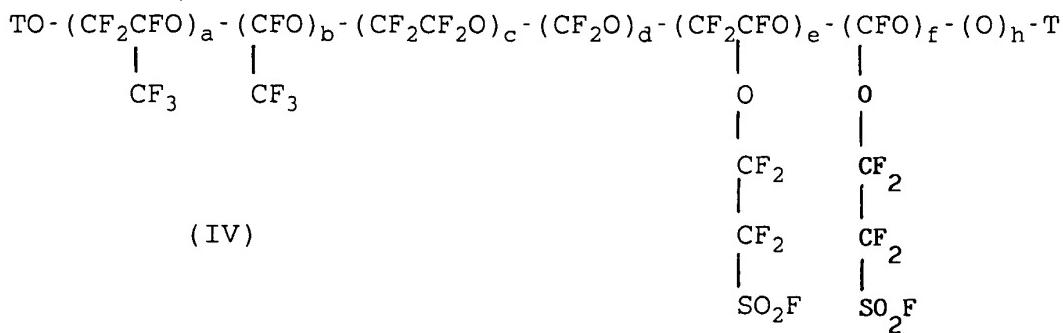
wherein: T are end groups selected from $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{COF}, -\text{CF}_2\text{COF}$;
the coefficients c,d,e,f,h are integers with the proviso that c cannot be equal to 0.

When hexafluoropropene ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$) is used as comonomer, perfluoropolyether copolymers of structure (III) are obtained:



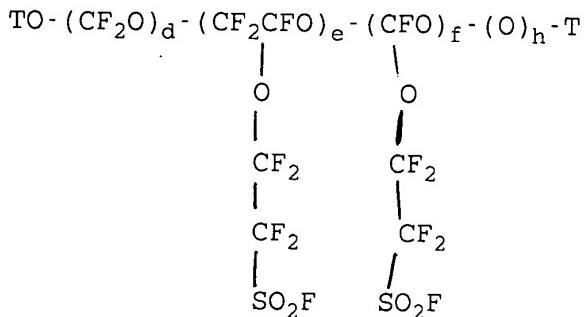
wherein: T are end groups selected from -CF₂X (X=F, CF₃), -C₃F₇, -COF, -CF₂COF, -CF(CF₃)COF, -CF₂COCF₃;
the coefficients a,b,d,e,f,h have the above defined meaning with the proviso that a, b cannot be 0.

When CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F is copolymerized with a mixture of tetrafluoroethylene and perfluoropropene, perfluoropolyether copolymers of formula (IV) are obtained:



wherein: T are end groups selected from -CF₂X (X=F, CF₃, Cl), -C₃F₇, -COF, -CF(CF₃)COF, -CF₂COF, -CF₂COCF₃;
the coefficients a,b,c,d,e,f,h are integers.

When CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F is homopolymerized, a PFPE of structure (V) is obtained:



wherein: T are end groups selected from $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$),

$-\text{COF}, -\text{CF}_2\text{COF}, -\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;

the coefficients d,e,f,h have the above defined meaning.

In the homopolymer case, there is the maximum concentration of sulphonic groups, not obtainable with any other synthesis method so far known. The high number of sulphonic groups allows, the molarity being equal, to use an amount by weight of the additive of the invention lower than that of the compounds of the prior art. This represents an advantage since it allows to reduce the used amount and therefore the related costs.

The additives of formula (I) of the invention are obtainable starting from the above mentioned homopolymers or copolymers having the $-\text{SO}_2\text{F}$ function. These homopolymers or copolymers are obtainable by a photooxidation process of the monomers, i.e. a (co)polymerization process in the presence of oxygen which utilizes the action of ultraviolet radiations. An alternative process is the polymerization of monomers without the use of ultraviolet radiations and uses compounds

having the function of polymerization initiators. Also a mixed process which uses UV radiations and polymerization initiators as defined below can be used.

In the former case the monomer perfluoro 3-oxa 5-fluorosulphonyl 1-pentene ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$) and optionally the perfluorinated olefin in the copolymerization case, are contemporaneously fed with the O_2 flow in a liquid reaction mixture formed by a solvent selected from chlorofluorocarbons (CFC), hydrochlorofluorocarbons (HCFC), hydrofluorocarbons (HFC), fluoroethers (FE), hydrofluoroethers (HFE), fluorocarbons (FC) or mixtures thereof. In the case of copolymerization with hexafluoropropene (HFP) one usually operates in absence of solvent. During the polymerization, the liquid reaction mixture is maintained at a temperature in the range from -100° to $+50^\circ\text{C}$, preferably from -90° to -30°C , and irradiated with ultraviolet radiation having wave length in the range 2,000-6,000 \AA° .

In the latter case the monomer $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ and optionally the perfluorinated olefin in the case of copolymerization, are contemporaneously fed with the O_2 flow to a liquid reaction mixture formed by a solvent selected from the above mentioned compounds. In the liquid reaction mixture, maintained at a temperature in the range from -100° to $+50^\circ\text{C}$, preferably from -90° to -30°C , a gaseous or liquid flow of one or

more compounds having one or more bonds F-Q wherein Q is selected between fluorine and oxygen is fed; when Q is oxygen, the initiator is an organic compound containing one or more fluoroxy groups. More commonly the initiator is a FOR_f compound wherein R_f is a perfluoroalkyl radical having from 1 to 3 carbon atoms; or it is a compound of the type FOCH₂OF, FO-(RO)_s-F, R_f-(RO)_s-F with R perfluoroalkylene radical of the type -CF₂- , -CF₂CF₂- , -CF₂CF(CF₃)- , wherein s is in the range 1-100. Said initiators are described in USP 5,142,842, USP 5,258,110, USP 5,488,181. The initiator flow-rate is adjusted so that the molar ratio between the initiator and the monomers in the reaction medium is in the range 0.0001-0.1.

In the mixed process, it is used the process of the latter case in the presence of UV radiations.

In the processes of the invention oxygen is fed into the reactor, the partial oxygen pressure is generally in the range 0.01-15 atmospheres; the concentration of the CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F monomer is generally comprised between 0.001 mole/litre and its molar concentration at the pure state. By molar concentration at the pure state, it is meant that the polymerization can be carried out in the presence of the sulphonic monomer at the liquid state, or the maximum concentration of said monomer in the above indicated used solvent. The skilled is easily able to determine said maximum

concentration.

The reaction can be carried out in batch or in a continuous way, continuously drawing from the reactor an aliquot of the liquid phase, subjecting it to distillation, recycling the solvent, if any, and the unreacted monomers and recovering the reaction product.

In the case of copolymers, the frequency of the sulphonylfluoride group $-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-$ in the chain is proportional to the ratio perfluoroalkylsulphonylvinylether/olefins in the reaction mixture and it can range from 1 to 99% of the total constituent units of the perfluoropolyether chain.

From the above described polymerization techniques perfluoropolyethers containing in the chain peroxidic groups are obtained. The peroxidic bond reducing scission implies the formation of functionalized end groups, making available perfluoropolyether structures having mono and bifunctional end groups of the $-\text{COR}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{-OH}, \text{-OCH}_3, \text{-OC}_2\text{H}_5, \text{-OC}_3\text{H}_7$) type or of the $-\text{OCF}_2\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{Br}, \text{I}$) type and containing along the chain pendent sulphonic groups. This is a further advantage of the products of the invention, since polycondensation polymers can be prepared by using the aforesaid end groups. Said scission processes are described in patents EP 244,839 and EP 939,700 in the name of the Applicant, herein incorporated by reference, wherein also the obtainment of the functional

compound is indicated.

To obtain non peroxidic products without chain scission the peroxidic perfluoropolyethers are subjected to a thermal treatment at temperatures generally comprised between 150°C and 250°C, or to a photochemical treatment at temperatures generally comprised between -40°C and 150°C in the presence of UV radiations having wave length between 2,000 and 6,000 Å and in the presence of an optional solvent. By fluorination of the so obtained products, products having formulas (II), (III), (IV) and (V) are obtained wherein h=0 and the end groups T are CF₂X or C₃F₇ as above indicated.

The additives of the invention of formula (I) are obtained by conversion of the fluorosulphonic groups -OCF₂CF₂SO₂F of the perfluoropolyethers not containing peroxidic oxygen. The conversion of the fluorosulphonic groups is carried out by hydrolysis using an excess of M metals hydroxides and then carbonating the excess of unreacted hydroxides by bubbling CO₂ in the aqueous solution. The insoluble inorganic salts obtained from the reaction are removed by evaporation of the water at reduced pressure and repeated hot washings with absolute alcohol and subsequent filtration of the insoluble residue. The additives of the invention are isolated by evaporation at reduced pressure of the ethanol.

The present invention will be better illustrated by the

following Examples, which have a merely indicative but not limitative purpose of the scope of the invention itself.

EXAMPLES

Characterization

SURFACE TENSION

The surface tensions of the electrolytic solutions have been measured by the De Noüy method according to ASTM D1331-89. The method determines, by microbalance, the maximum exertable force F in the extraction of a Pt ring from the liquid, without complete detachment and breaking of the surface film. The surface tension is equivalent to the force which opposes the ring detachment and it can be expressed in mN/m both as force for length unit and as work for surface unit. The surface tension value is deduced from F by tabulated corrective factors which include the ring geometric parameters and the liquid density. All the measurements have been performed at 25°C with the KSV Sigma 70 equipment, using the corrective factor of Huh-Mason (as described in Colloid Polym. Sci., 253 (1975) 566), repeating the measurements in the time up to a constant value for at least 5 consecutive measurements.

DYNAMIC CONTACT ANGLE

The wetting properties of a liquid towards a solid substratum depend on the contact angle θ , defined by the interse-

ction of the planes tangent to the liquid the liquid and solid surfaces. The condition of complete wettability corresponds to θ equal to zero, while θ equal to 180° corresponds to zero wettability (ideally spherical drop of liquid on the substratum in equilibrium conditions). Between the techniques of static and dynamic measurements known in the prior art, the same equipment KSV Sigma 70, used also as tensiometer, has been used for the dynamic contact angle measurement. With this technique, a specimen of the substratum is connected to the microbalance and the variation of the force is determined in connection with the position during immersion and emersion cycles of the solid from the liquid, recording tensiograms from which, for each cycle, both the advancing contact angle (θ_{adv}) and the recession angle (θ_{rec}) are deduced. The difference between θ_{adv} and θ_{rec} is known in the literature (see for example Adv. Colloid Interface Sci., 32 (1990) 79 and J. Colloid Interface Sci., 62 (1977) 205) as thermodynamic hysteresis and it is associated to several variables among which heterogeneity and roughness of the substratum. The difference of θ_{adv} among subsequent cycles is known as kinetic hysteresis and it is associated to the evolution of the surface characteristics in the time and used for the study of the progressive adsorption on the substratum of surfactant species in solution (see for example J. Colloid Interface

Sci., 191 (1997) 303).

All the measurements have been performed at 25°C, at a dipping rate of the substratum of 6 mm/min. As substratum moulded plates of low density polyethylene (LDPE) have been used, having a value of critical surface tension γ_{cr} of 30 ± 1 mN/m, using contact angle measurements of the substratum towards pure liquids having a known surface tension.

VISCOSITY

The Viscosities have been measured at 25°C by Cannon-Fenske viscometer according to the ASTM D 445 method.

DENSITY

The Density measurements have been carried out by the PAAR DMA 48 densimeter at 25°C.

SPECIFIC CONDUCTIVITY

The Specific Conductivity κ measurements have been carried out by an AMEL mod. 360 conductimeter (measurement frequency 1 KHz at $\kappa > 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ and 40 Hz at lower κ), with Pt cell having a constant of 0.995 cm.

The model system used to evaluate the measurement conditions in the mixture ethylencarbonate/propylencarbonate (EC/PC) 1:1 is the salt $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{Li}^+$. Within the solubility limits of this salt in the solvent, linearity between conductivity and concentration has been obtained.

Each specimen has been put in a thermostated glass cell

at 25±0.5°C under magnetic stirring, bubbling N₂, anhydriified with CaCl₂ and saturated in the same anhydriified solvent mixture for 20 minutes. Subsequently, each solution has been maintained under inert atmosphere, following the conductivity variation thereof in the time up to a constant value. The difference between the initial value and that of the equilibrium was always around 1% of the equilibrium value. The specific conductivity values reported in the Examples refer at least 3-4 measurements with a deviation within ±0,5%.

EXAMPLE 1

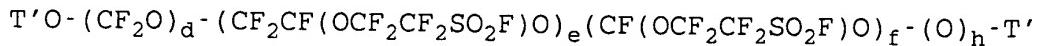
EXAMPLE 1A

Preparation of the peroxidic homopolymer PFPE

In a cylindrical glass reactor (1200 ml volume and optical path of 2 cm) equipped with an internal coaxial quartz sheath and equipped furthermore with a bubbling pipe for the gas introduction, of a sheath with thermocouple for the measurement of the internal temperature and of a condenser maintained at the temperature of -80°C, 1160 g of CF₂=CFOCF₂-CF₂SO₂F and 820 g of CF₂Cl₂ are introduced at the temperature of -62°C. Through the bubbling pipe 13 l/h of O₂ are bubbled into the reactor. By a refrigerant bath placed outside the reactor the temperature of the reacting liquid phase is maintained at -62°C for the whole duration of the test.

After having introduced in the quartz sheath a UV ray

lamp of the HANAU TQ 150 type (which emits 47 watt of UV radiation having wave length in the range 2,000 and 3,000 Å) it is turned on and the irradiation and the oxygen feeding are continued for the duration of 15 hours. The UV lamp heat is controlled by a closed cycle cooling system. After 15 hours of irradiation, the lamp is turned off and the CF_2Cl_2 is recovered by evaporation at room temperature. 1,076 g of a colourless oily residue are obtained. Said product results to have (iodometric titration) an active (peroxidic) oxygen content equal to 0.35% by weight. The so obtained product is placed in a reactor equipped with stirrer at the temperature of 100°C under nitrogen flow, recovering in a trap cooled at -80°C the distillable products. In the reactor 481 g of product remain which result to have (iodometric titration) an active (peroxidic) oxygen content equal to 0.3% by weight and by NMR ^{19}F analysis it results to have the following structure:



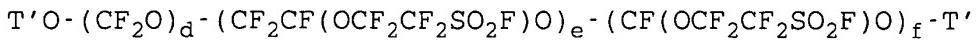
wherein $\text{T}'=-\text{CF}_2\text{Cl}$ (1%), $-\text{CF}_3$ (1%), $-\text{CF}_2\text{COF}$ (30%), $-\text{COF}$ (68%);

$d=26.6$; $e=23.5$; $f=17.2$; $h=1.2$. The average molecular weight is 12,900.

Removal of the peroxidic groups

In a 500 ml glass reactor equipped with stirrer, thermometer and condenser, 480 g of the above obtained polymer product are introduced. The temperature is brought to 240°C in

1 hour; the reactor is maintained at the temperature of 240°C for further 2 hours. At the end of the reaction 460 g of product are recovered which result to have (iodometric titration) an active oxygen content zero and at the NMR ¹⁹F analysis it results to be formed by polyether chains of the type:



wherein $T' = -CF_2Cl$ (1%), $-CF_3$ (1%), $-CF_2COF$ (60%), $-COF$ (38%);

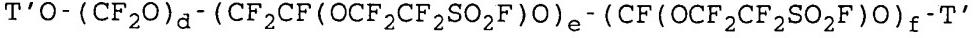
$d=10.3$; $e=9.1$ and $f=8.8$.

Therefore an average molecular weight of 5,600 is calculated.

Distillation

452 g of the above obtained product are distilled at the pressure of $2.4 \cdot 10^{-2}$ mbar reaching a maximum temperature in the reactor of 240°C. 126 g of distilled polymer are obtained.

The structure of the product determined by NMR ¹⁹F results:

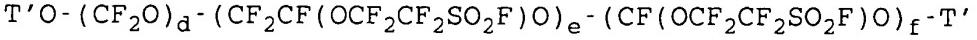


wherein $T' = -CF_3$, $-CF_2COF$, $-CF_2Cl$;

$d=1.4$; $e=3.5$; $f=4.1$.

Therefore an average molecular weight of 2,330 is calculated with an equivalent weight of 288.

The residue recoverd in the reactor, 271 g, analyzed by NMR ¹⁹F results to have the following structure:



wherein $T' = -CF_3$, $-CF_2COF$, $-CF_2Cl$; $d=14.1$; $e=11.4$; $f=10.8$.

Therefore an average molecular weight of 7,130 is calculated with an equivalent weight of 320.

Conversion of the -SO₂F groups into -SO₃M groups

Subsequently, starting from the obtained products, a conversion of the fluorosulphonic groups -OCF₂CF₂SO₂F into the corresponding -OCF₂CF₂SO₃Li groups is carried out, obtaining a PFPE lithium sulphonate, the additive of the invention. One operates as follows:

60 grams of PFPE having a molecular weight of 2,330, equal to 188 mmoles of -SO₂F, are added, under stirring and at the temperature of 80°C, to an aqueous solution containing an excess of LiOH (25.5 grams, equal to 606 mmoles, in 600 ml of distilled H₂O); when the addition is ended in about 30 minutes, the solution becomes turbid due to the LiF formation. One continues to heat under stirring for 5 hours, then the reaction mixture is brought to the room temperature and the unreacted LiOH is carbonated by bubbling carbon dioxide into the solution, until the pH is lower than 7.

The water is evaporated at reduced pressure, a hot washing is carried out with absolute alcohol and the mixture is filtered on porous septum, thus removing the inorganic salts (lithium carbonate and lithium fluoride) insoluble in ethanol. This operation is repeated twice, then the ethanol is evaporated under reduced pressure and 50 grams of PFPE-lithium sulphonate

are obtained, with a yield equal to 83%.

The lithium content analysis, carried out by the Inductively Coupled Plasma (ICP) technique, shows a total conversion of the $-SO_2F$ groups of the perfluoropolyether to $-SO_3^{(-)}Li^{(+)}$ and of the end groups $-COF$ to $-COO^-Li^+$.

EXAMPLE 1B

The same salification procedure described in Example 1A is applied to the PFPE having MW=7,130. A PFPE-lithium sulphonate is obtained which has been characterized by thermogravimetric analysis to determine the thermal stability thereof. The thermogravimetry has been carried out in nitrogen with a temperature gradient of 10°C/min from 30°C to 700°C. A weight loss of 1.5% at 150°C, of 6% at 250°C, of 20% at 300°C is determined. These data show that the product has a very good thermal stability and is suitable to be used since the utilization temperatures of the electrochemical cells are generally lower than 150°C.

The Differential Scanning Calorimetry identifies the Tg (Onset) of the PFPE-lithium sulphonate at -37°C.

EXAMPLE 2

The wetting properties of the additive of the invention towards moulded plates of low density polyethylene (LDPE) having the characteristics mentioned in the characterization part "dynamic contact angle" are evaluated.

The PFPE-lithium sulphonate is used, obtained as described in Example 1A and having EW=288 and MW_n=2,330. The PFPE-lithium sulphonate is dissolved in concentration 1 N in a mixture of ethylenecarbonate/propylenecarbonate EC/PC (50/50 by weight). Then the polyethylene plate is dipped into the prepared solution.

The data relating to subsequent immersion and emersion cycles of the plate are shown in Table 1, wherein the measures of the advancing dynamic contact angle (θ_{adv}) and of the recession angle (θ_{rec}) are reported.

The surface tension value of the PFPE-lithium sulphonate solution in EC/PC is reported in Table 2.

EXAMPLE 3 (comparative)

The wetting capability of the imide salt of formula $(C_4F_9SO_2)_2N^{(-)} Li^{(+)}$ obtained according to the method described in the patent WO99/30,381 is evaluated, towards moulded plates of low density polyethylene (LDPE) of Example 2.

Said imide salt is dissolved in concentration 1 N in an EC/PC mixture 50/50 by weight. Then the polyethylene plate is dipped into the prepared solution.

The data relating to subsequent immersion and emersion cycles of the plate are shown in Table 1, wherein the measures of the advancing dynamic contact angle (θ_{adv}) and of

the recession angle (θ_{rec}) are reported.

The surface tension value of the imide salt solution in EC/PC is reported in Table 2.

TABLE 1

Cycle Number	EXAMPLE 2		EXAMPLE 3 (Comp.)	
	(θ_{adv})	(θ_{rec})	(θ_{adv})	(θ_{rec})
1	46	< 5	65	< 10
2	< 5	< 5	64	22
3	< 5	< 5	65	25
4	< 5	< 5	67	25

TABLE 2

	Surface Tension (mNm ⁻¹)
Example 2	21
Example 3 (Comp.)	31

Table 1 points out how in the case of the solution containing the additive PFPE-lithium sulphonate of the invention, already at the first cycle, clearly lower dynamic contact angles are obtained compared with those of the solution containing the imide salt. This means that the solution of Example 2 wets more quickly and more effectively the surface of the polyethylene plate with respect to the solution of Example 3.

Besides, as regards the solution of Example 2, the difference between the first θ_{adv} and all the other measured

angles, together with the absence of hysteresis verified in the subsequent cycles, show the capability of the additive PFPE-lithium sulphonate to permanently modify the substratum surface, making it solvophilic.

From the results of Example 3, wherein hysteresis phenomena are evident also in the cycles following the first one, one concludes that the imide salt additive is unable to permanently modify the substratum surface.

Table 2 points out how the surface tension of the solution 1N of the imide salt is comparable to the critical surface tension of the polyethylene $\gamma_{cr}=29-31$ mN/m. The solution 1N of PFPE-lithium sulphonate having a γ clearly lower than the γ_{cr} of the polyethylene, is able to wet more quickly and more effectively the polyethylene substratum with respect to the compound of the prior art.

EXAMPLE 4

The wetting properties conferred by the perfluoropolyether additive of the invention are tested in an electrolytic solution containing as conductive salt $Li^{(+)}PF_6^{(-)}$ (high purity, battery grade) purchased by Aldrich Chimica, Division of the Sigma-Aldrich S.r.l.

A solution 1 N of LiPF₆ in propylencarbonate is prepared (solution 1).

A second solution is prepared by adding to the solution 1

the imide salt of formula $(C_4F_9SO_2)_2N^{(-)} Li^{(+)}$ in concentration 0.1 N (solution 2).

A third solution is prepared by adding to the solution 1 the PFPE-lithium sulphonate (EW=288) prepared according to Example 1 and in concentration 0.1 N (solution 3).

Solution 1: solution 1N of $LiPF_6$ in PC;

Solution 2: solution 1N of $LiPF_6$ and 0.1N of $(C_4F_9SO_2)_2N^{(-)}$ $Li^{(+)}$ in PC;

Solution 3: solution 1N of $LiPF_6$ and 0.1N PFPE-lithium sulphonate (EW=288) in PC.

The values of the surface tension γ , viscosity η and density ρ of the obtained solutions have been measured.

TABLE 3

Solution	γ (mNm ⁻¹)	η (cst)	ρ (g/ml)
1	41.1	5.69	1.2798
2 (Comp.)	33.0	7.51	1.3001
3	28.4	7.05	1.2890

Table 3 shows that the PFPE-lithium sulphonate of the invention meaningfully decreases the surface tension of the solution 1N of $LiPF_6$, in an extent greater than the imide salt $(C_4F_9SO_2)_2N^{(-)} Li^{(+)}$, the concentration being equal. The data show furthermore that the solution 3 of the invention has lower viscosity and density with respect to the electrolytic solution containing the imide salt.

EXAMPLE 5

Different solutions of the perfluoropolyether additives of the invention in a mixture EC/PC 1:1 by weight are prepared:

Solution 1: solution 1N of PFPE-lithium sulphonate (EW=288, $M_n=2,330$) in EC/PC.

Solution 2: solution 1N of PFPE-lithium sulphonate (EW=320, $M_n=7,130$) in EC/PC.

Solution 3: soluzione 0.5N of PFPE-lithium sulphonate (EW=320, $M_n=7,130$) in EC/PC.

Solution 4: mixture of solvents EC/PC without additive.

The specific conductivity κ of the prepared solutions is measured at 25°C. The values are reported in Table 4.

TABLE 4

Solution	Concentration (N)	κ (mS/cm)
1	1	0.871
2	1	0.817
3	0.5	0.929
4 EC/PC (1:1)	-	0.060

The specific conductivity values reported in Table 4 show how the PFPE-Li sulphonates of the invention, besides conferring wetting properties, behave as electrolytes, increasing the specific conductivity of the mixture of solvents.

EXAMPLE 6

The specific conductivity κ has been measured at 25°C of the following electrolytic solutions containing the PFPE additive of the invention:

Solution 1: solution 1M of LiPF₆ in PC;

Solution 2 (Comp): solution 1M of LiPF₆ and 0.1N of (C₄F₉SO₂)₂N⁽⁻⁾ Li⁽⁺⁾ in PC;

Solution 3: solution 1M of LiPF₆ and 0.1N PFPE-lithium sulphonate (EW=288) in PC.

The specific conductivity κ values are shown in Table 5.

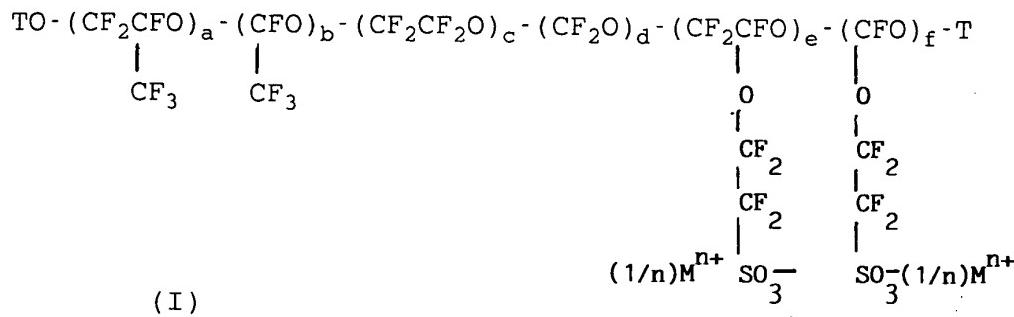
TABLE 5

Solution	κ (mS/cm)
1	5.731
2 (Comp)	5.132
3	5.133

The values show how the addition of PFPE-Li sulphonate to a conductive salt LiPF₆ solution, determines a small decrease of the specific conductivity, of the same order as that determined by the imide salt (C₄F₉SO₂)₂N⁽⁻⁾ Li⁽⁺⁾. This Example shows that solution 2 and solution 3, respectively containing the imide salt and the PFPE-lithium sulphonate, give the same specific conductivity values.

CLAIMS

1. Electrolytic compositions comprising a perfluoropolyether additive of formula (I):



wherein:

the coefficients d,e,f are integers; the coefficients a,b,c can be zero or integers; said units being statistically distributed along the chain, the sum a+b+c+d+e+f is such that the number average molecular weight ranges from 500 to 5×10^5 , preferably from 1,000 to 50,000;

T are end groups selected from $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^- (1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{COO}^- (1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(1/n)\text{M}^{n+})_2\text{CF}_3$;

M^{n+} is a cation having valence n=1-4 selected from Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , metal cations of the group IIIA such as Al^{3+} ; transition metal cations, such as Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} ;

tetraalkylammonium NR_4^+ cations, trialkylammonium NR_3^+ cations, wherein R is selected from H, a linear or branched when possible C₁-C₄ lower alkyl.

2. Electrolytic compositions according to claim 1 wherein Mⁿ⁺ is a monovalent cation (n=1), preferably M=Li⁺.
3. Electrolytic compositions according to claims 1-2 furthermore comprising:
 - one or more aprotic polar solvents;
 - a conductive salt.
4. Electrolytic compositions according to claim 3 wherein the conductive salt cation is selected from the group comprising alkaline, alkaline-earth metals, trivalent metals, tetra-alkylammonium; the anion is selected from: PF₆⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, BF₄⁻, (R_{f1}SO₂)(R_{f2}SO₂)N⁻, R_{fv}SO₃⁻ wherein R_{f1}, R_{f2}, R_{fv} are independently selected from C₁-C₄ perfluoroalkyl groups optionally containing heteroatoms.
5. Electrolytic compositions according to claims 3-4 wherein the aprotic polar solvents are selected from 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, 1,3-dioxolane, 2-methyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,4-dioxane, N,N-dimethylformamide, dimethylsulphoxide, ester carbonates such as dimethylcarbonate, diethylcarbonate, propylene-

carbonate, ethylenecarbonate.

6. Electrolytic compositions according to claim 5 wherein the solvents are ester carbonates.
7. Electrolytic compositions according to claims 1-6 wherein the concentration of conductive salt in the electrolytic solution is higher than 0.5 moles/litre, preferably in the range 0.5-2 moles/litre.
8. Electrolytic compositions according to claims 1-7 wherein the concentration of the perfluoropolyether additive is higher than 10 meq/litre (calculated as cation M^{n+}), preferably in the range 10 meq/litre-500 meq/litre.
9. Electrolytic compositions according to claims 1-8 wherein the ionic species are at least partially dissolved or dispersed in a matrix material.
10. Electrolytic compositions according to claim 9 wherein the matrix material is in the form of solid, liquid polymer, gel or porous membrane.
11. Electrolytic compositions according to claims 9-10 wherein the matrix material in the form of solid polymer is selected from polyethylenoxide, polyesters, polycrylates, polyvinilydenfluoride, polyacrylonitrile.
12. Electrolytic compositions according to claims 9-11 wherein the matrix material in the form of porous solid

membranes is selected from polyethylene, polypropylene having a surface tension in the range 28-35 mN/m (dyne/cm).

13. Electrolytic compositions according to claims 1-12 wherein the perfluoropolyether additive of formula (I) is obtainable by conversion of the fluorosulphonic groups $-SO_2F$ into $-SO_3M$ groups carried out on the homopolymers of the monomer $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ or on the copolymers of said monomer with perfluoroolefins.
14. Electrolytic compositions according to claim 13 wherein the perfluoroolefins are tetrafluoroethylene and/or perfluoropropene.
15. Use of the electrolytic compositions according to claims 1-14 in electrochemical systems, such as lithium batteries.
16. Electrochemical system comprising the electrolytic compositions according to claims 1-14.
17. Perfluoropolyether additives according to claims 1-2.

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA M12001A 000008

REG. A

DATA DI DEPOSITO

03/01/2001

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

03/01/2001

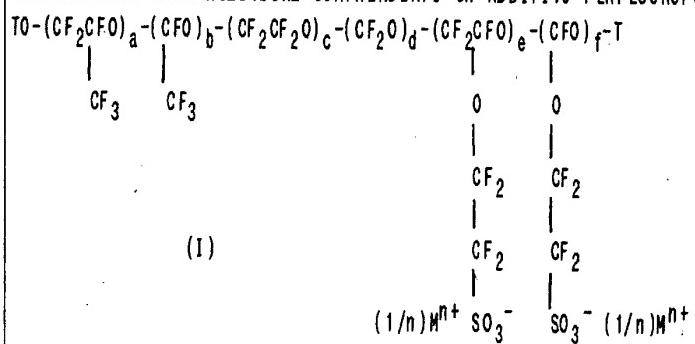
AF 2342/031

D. TITOLO

"ADDITIVI PERFLUOROPOLIETEREI PER APPLICAZIONI ELETROCHIMICHE"

E. RIASSUNTO

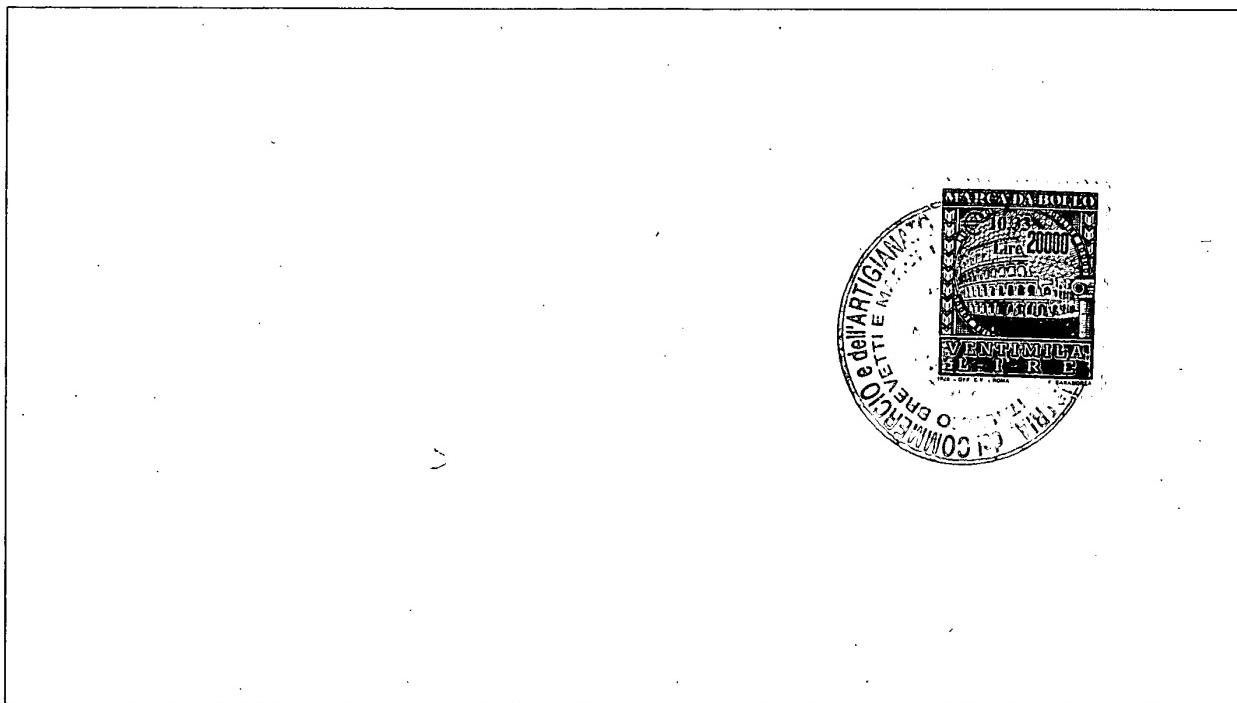
COMPOSIZIONI ELETROLITICHE COMPRENDENTI UN ADDITIVO PERFLUOROPOLIETERO DI FORMULA (I):



IN CUI:

I COEFFICIENTI d, e, f, SONO NUMERI INTERI; I COEFFICIENTI a, b, c POSSONO ESSERE ZERO O NUMERI INTERI; LA SOMMA a+b+c+d+e+f È TALE CHE IL PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO VARIA TRA 500 e 5×10^5 ;T SONO GRUPPI TERMINALI $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{C}_3\text{F}_7$,
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^- (1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{COO}^- (1/n)\text{M}^{n+}$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(1/n)\text{M}^{n+})_2\text{CF}_3$;
 M^{n+} È UN CATIONE AVENTE VALENZA n=1-4.

M. DISEGNO

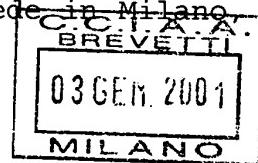


8V

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

Ausimont S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano

Piazzetta Maurilio Bossi, 3



* * * * *

La presente invenzione si riferisce ad additivi che consentono di migliorare il bagnamento (wettability) dei componenti di un sistema elettrochimico.

M 2001A000008

In particolare, l'invenzione si riferisce ad additivi perfluoropolieterei aventi gruppi perfluoroalcansolfonati, i quali, utilizzati in composizioni elettrolitiche, garantiscono un superiore bagnamento di elettrodi e membrane separatrici di sistemi elettrochimici, quali ad esempio le batterie al litio, mantenendo elevata la conducibilità.

E' noto nell'arte che gli elettroliti per sistemi elettrochimici operanti ad elevato voltaggio, come ad esempio le batterie al litio, sono preparati dissolvendo uno o più sali conduttori in uno o più solventi dipolari aprotici allo scopo di ottenere una soluzione elettrolitica. La soluzione ottenuta ha la funzione di rigonfiare le membrane polimeriche che separano gli elettrodi della cella elettrolitica assicurando la conducibilità del sistema. L'elettrolita è tanto più efficace quanto più è in grado di bagnare rapidamente e completamente i componenti della cella elettrochimica, quali elettrodi e membrana separatrice.

E' noto che il bagnamento di un liquido nei confronti di

un substrato solido dipende dalla tensione superficiale del liquido rispetto al solido. Per ottenere bagnamento della membrana polimerica separatrice, la soluzione dell'elettrolita deve avere una tensione superficiale almeno uguale a quella della membrana e preferibilmente inferiore per incrementare l'efficacia e l'omogeneità del bagnamento. In genere, le soluzioni elettrolitiche utilizzate nella tecnica presentano un'elevata tensione superficiale e un'elevata viscosità, che ostacolano un'efficace bagnamento della membrana separatrice e degli elettrodi. Inoltre, le piccole dimensioni e la forma compatta delle batterie rendono più difficoltoso il bagnamento della membrana.

Pertanto si cerca di avere a disposizione soluzioni elettrolitiche che pur mantenendo una buona conducibilità, presentino una tensione superficiale più bassa rispetto alla membrana separatrice per avere migliori proprietà bagnanti. Migliorare le proprietà bagnanti dell'elettrolita comporta l'ulteriore vantaggio di poter utilizzare elettrodi con porosità inferiore e quindi con una maggiore densità di energia.

Speciali tecniche, come ad esempio processi sotto vuoto o sotto pressione, possono essere impiegate per rendere più efficace il bagnamento dei componenti della cella da parte dell'elettrolita. Tuttavia, queste tecniche complicano in modo indesiderato il processo di impregnazione ed allungano i tempi richiesti per la realizzazione della cella elettrolitica.

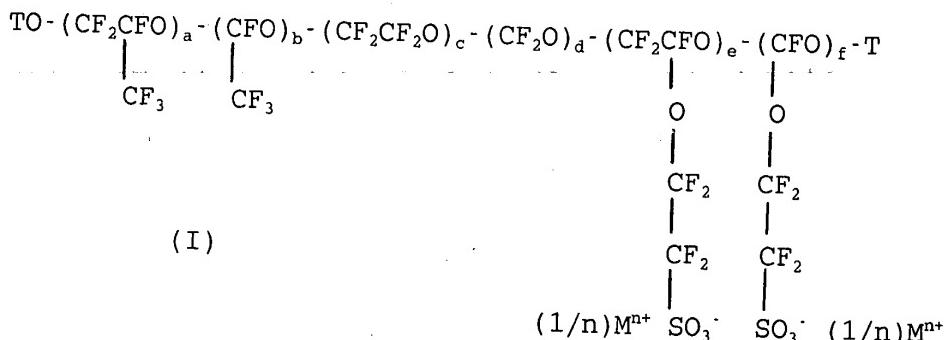
Un altro modo per diminuire la tensione superficiale delle soluzioni elettrolitiche e quindi per incrementare la loro capacità bagnante è l'aggiunta di tensioattivi alle soluzioni elettrolitiche. Spesso tuttavia, i tensioattivi utilizzati nell'arte hanno effetti negativi per quanto riguarda le prestazioni della cella elettrochimica, in quanto diminuiscono la stabilità chimica e termica dell'elettrolita oppure riducono la conducibilità ionica della cella.

La domanda di brevetto WO 99/30381 riguarda sali perfloururati di immide che, quando utilizzati in una soluzione elettrolitica, permettono di migliorarne le proprietà bagnanti nei confronti degli elettrodi e della membrana separatrice. Prove effettuate dalla Richiedente, si vedano gli esempi di confronto, mostrano che il sale di immide $(C_4F_9SO_2)_2N^+Li^+$ esemplificato in WO 99/30381, quando additivato ad una soluzione elettrolitica, determina un abbassamento della tensione superficiale della soluzione. Tuttavia, la riduzione della tensione superficiale è appena sufficiente a garantire il bagnamento della membrana separatrice, in quanto la tensione superficiale della soluzione risultante è molto simile alla tensione superficiale critica del substrato. Inoltre, il processo di sintesi delle bis(perfluoroalchilsolfonil)immidi descritte nella domanda di brevetto indicata è complesso in quanto richiede numerosi passaggi di sintesi. I prodotti ottenuti sono pertanto molto costosi.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione additivi di minor costo che fossero in grado di incrementare le proprietà bagnanti di soluzioni elettrolitiche nei confronti di elettrodi e membrane separatrici, rendendo in tal modo più veloce ed efficiente il processo di preparazione di celle elettrochimiche.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato un additivo in grado di migliorare le proprietà bagnanti delle soluzioni elettrolitiche nei confronti dei componenti di una cella elettrochimica, senza influenzare negativamente la stabilità chimica e termica della cella e le sue prestazioni in termini di conducibilità.

Costituiscono un oggetto dell'invenzione composizioni elettrolitiche comprendenti un additivo perfluoropolietereo di formula (I):



in cui:

i coefficienti d, e, f , sono numeri interi; i coefficienti a, b, c possono essere zero o numeri interi; dette unità sono distribuite statisticamente lungo la catena, la somma $a+b+c+d+e+f$ è tale che il peso molecolare medio numerico varia tra 500 e



5×10^5 , preferibilmente tra 1000 e 50.000;

T sono gruppi terminali scelti tra $-CF_2X$ ($X=F, CF_3, Cl$), $-C_3F_7$,

$-CF(CF_3)COO^-$ ($1/n$) M^{n+} , $-CF_2COO^-$ ($1/n$) M^{n+} , $-CF_2C(O(1/n)M^{n+})_2CF_3$;

M^{n+} è un catione avente valenza $n=1-4$; si possono citare cationi di metalli alcalini (ad esempio Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+); cationi di metalli alcalino-terrosi (ad esempio Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}); cationi metallici del gruppo IIIA (ad esempio Al^{3+}); cationi di metalli di transizione (ad esempio Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+}); cationi di tetraalchilammonio NR_4^+ , cationi di tri-alchilammonio NR_3^+ , in cui R è scelto tra H, alchile inferiore C_1-C_4 , lineare o ramificato quando possibile.

Preferibilmente come additivi della presente invenzione si utilizzano cationi monovalenti ($n=1$), più preferibilmente $M=Li$. La selezione del catione e del peso molecolare dell'additivo perfluoropolietere deve essere tale da assicurare la stabilità della soluzione elettrolitica.

Le composizioni elettrolitiche dell'invenzione, oltre all'additivo di formula (I), comprendono:

- uno o più solventi polari aprotici;
- un sale conduttivo avente la funzione di assicurare la conducibilità ionica all'interno della cella.

Come sale conduttivo da utilizzarsi nella composizione elettrolitica dell'invenzione, si possono utilizzare sali comune mente impiegati nei sistemi elettrochimici. Si possono citare sali in cui il catione è scelto nel gruppo comprendente

protone, metalli alcalini, alcalino-terrosi, metalli trivalenti, tetra-alchilammonio e l'anione è scelto tra: PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(\text{R}_{f1}\text{SO}_2)(\text{R}_{f2}\text{SO}_2)\text{N}^-$, $\text{R}_{fv}\text{SO}_3^-$ dove R_{f1} , R_{f2} , R_{fv} sono indipendentemente scelti tra gruppi perfluoroalchilici $\text{C}_1\text{-C}_4$ contenenti opzionalmente eteroatomi. Preferibilmente si utilizzano PF_6^- , ClO_4^- .

I solventi utilizzati per sciogliere il sale conduttivo e l'additivo perfluoropolietereo dell'invenzione sono solventi polari aprotici aventi un limitato contenuto d'acqua, preferibilmente inferiore a 50 ppm, quali ad esempio 1,2-dimetossietano, 1,2-dietossietano, 1,3-diossalano, 2-metil-1,3-diossalano, 4-metil-1,3-diossalano, tetraidrofurano, 2-metiltetraidrofurano, 1,4-diossalano, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, propilencarbonato, etilencarbonato, dimetilcarbonato, N,N-dimethylformamide, dimetisolfosido. Preferibilmente si impiegano come solventi polari aprotici gli esteri carbonati. E' stato trovato dalla Richiedente che gli additivi dell'invenzione, in particolare quelli con M monovalente, sono particolarmente solubili nei solventi sopra indicati.

In generale, la concentrazione di sale conduttivo nella soluzione elettolitica è superiore a 0,5 moli/litro, preferibilmente compresa tra 0,5 e 2 moli/litro, la concentrazione dell'additivo perfluoropolietereo è superiore a 10 meq/litro (calcolati come catione M^{n+}), preferibilmente compresa tra 10 meq/litro e 500 meq/litro.

✓

E' noto che nelle celle elettrochimiche le specie ioniche sono almeno parzialmente disiolte o disperse in un materiale matrice che ha la funzione di separare l'anodo ed il catodo evitando corto circuiti. Il materiale matrice può essere in forma di polimero solido, liquido, gel o di membrana porosa.

I materiali polimerici solidi, reticolati e non, adatti ad essere impiegati come matrice nelle celle elettrochimiche sono scelti tra polietileneossido, poliesteri, poliacrilati, polivinilidenfluoruro, poliacrilonitrile, aventi un contenuto di acqua preferibilmente inferiore a 50 ppm. Normalmente, come materiale matrice in forma di membrane solide porose, si utilizzano polimeri microporosi, come ad esempio polietilene, polipropilene aventi una tensione superficiale compresa tra 28 e 35 mN/m (dyne/cm).

Gli additivi dell'invenzione consentono di diminuire la tensione superficiale della soluzione elettrolitica e di incrementare le sue proprietà bagnanti nei confronti degli elettrodi e delle membrane separatrici della cella elettrochimica.

Gli additivi dell'invenzione mostrano un'elevata stabilità termica, anche a temperature dell'ordine di 300°C e mostrano un'elevata stabilità chimica nelle condizioni di utilizzo delle celle elettrochimiche. I composti perfluoropolieterei dell'invenzione, oltre ad incrementare le proprietà bagnanti della soluzione elettrolitica, contribuiscono al trasporto di carica del sistema, e quindi alla sua conducibilità,

tramite i loro cationi dissociabili (si vedano gli esempi).

Un ulteriore vantaggio della presente invenzione è dato dal fatto che l'abbassamento di tensione superficiale conferito dagli additivi dell'invenzione permette l'uso di solventi ad elevata viscosità e tensione superficiale, come ad esempio il propilencarbonato. Infatti, in assenza di additivi, quali i prodotti dell'invenzione, che riducano la tensione superficiale della soluzione, tali solventi devono essere utilizzati in miscela con altri solventi (ad esempio dimetossietano, dimetilcarbonato, ecc.) che hanno l'ulteriore effetto di ridurre la costante dielettrica del mezzo, peggiorando l'efficienza del sistema elettrochimico. Pertanto, gli additivi dell'invenzione consentono di incrementare la conducibilità del sistema, e la conseguente funzionalità della batteria.

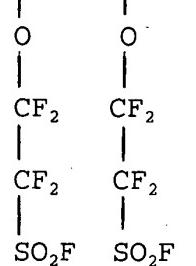
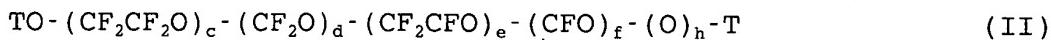
Gli additivi perfluoropolieterei della presente invenzione contengono una o più unità perfluorurate del tipo
 $-(CF_2CF(CF_3)O)-$, $-(CF(CF_3)O)-$, $-(CF_2CF_2O)-$, $-(CF_2O)-$,
 $-(CF_2CF(OCF_2CF_2SO_3^-(1/n)M^{n+})O)-$, $-(CF(OCF_2CF_2SO_3^-(1/n)M^{n+})O)-$
distribuite statisticamente lungo la catena ed in quantità variabile in funzione delle condizioni operative di processo sotto indicate.

Gli additivi perfluoropolieterei dell'invenzione sono ottenibili per conversione dei gruppi fluorosolfonici $-SO_2F$ in $-SO_3M$ effettuata sugli omopolimeri del monomero $CF_2=CFOCF_2CF_2-SO_2F$ (per-fluoro 3-oxa 5-fluorosolfonil 1-pentene), oppure sui



copolimeri di detto monomero con perfluoroolefine. Le perfluoroolefine utilizzate come comonomeri del $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ sono preferibilmente tetrafluoroetilene e/o perfluoropropene.

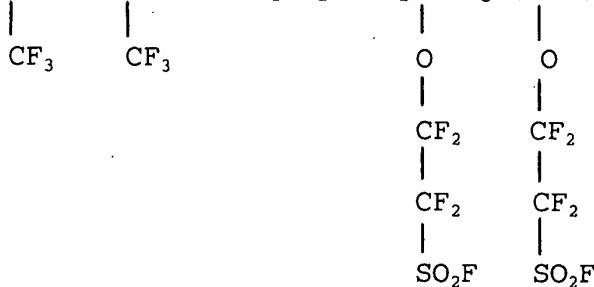
Nel caso si impieghi tetrafluoroetilene come comonomero del perfluoro 3-oxa 5-fluorosolfonil 1-pentene ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$), si ottengono copolimeri perfluoropolieterei aventi struttura (II):



in cui: T sono gruppi terminali scelti tra $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{COF}$, $-\text{CF}_2\text{COF}$;

i coefficienti c,d,e,f,h sono numeri interi con la condizione che c non può essere uguale a 0.

Nel caso si impieghi come comonomero l'esafluoropropene ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$), si ottengono copolimeri perfluoropolieterei di struttura (III):

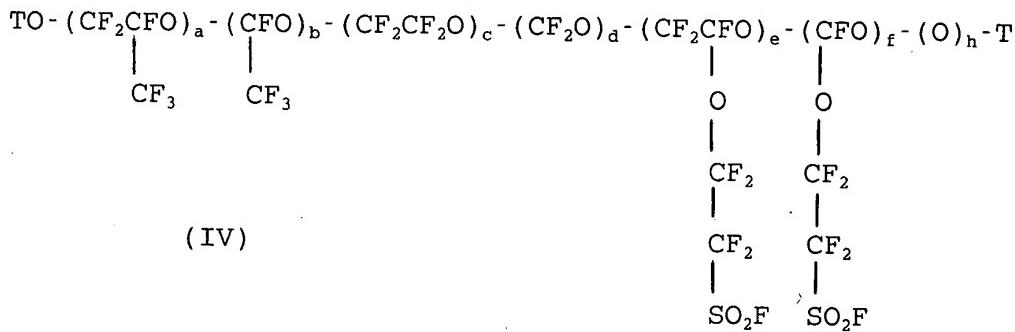


in cui: T sono gruppi terminali scelti tra $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3$),

07
 $-C_3F_7, -COF, -CF_2COF, -CF(CF_3)COF, -CF_2COCF_3;$

i coefficienti a, b, d, e, f, h hanno il significato sopra definito con la condizione che a, b non possono essere 0.

Nel caso in cui il $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ sia copolimerizzato con una miscela di tetrafluoroetilene e di perfluoropropene, si ottengono copolimeri perfluoropolieterei di formula (IV):

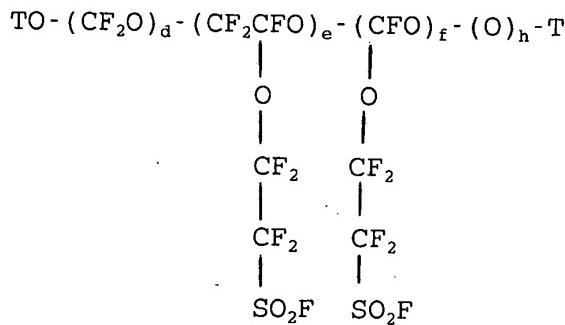


in cui: T sono gruppi terminali scelti tra $-CF_2X$ ($X=F, CF_3,$

$Cl), -C_3F_7, -COF, -CF(CF_3)COF, -CF_2COF, -CF_2COCF_3;$

i coefficienti a, b, c, d, e, f, h sono numeri interi.

Nel caso si omopolimerizzi il $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, si otterrà un PFPE di struttura (V):



in cui: T sono gruppi terminali scelti tra $-CF_2X$ ($X=F, CF_3, Cl),$

$-COF, -CF_2COF, -CF_2CF_2SO_2F;$

i coefficienti d, e, f, h hanno il significato sopra definito.

Nel caso dell'omopolimero, si ha la massima concentrazione

ne di gruppi solfonici, non raggiungibile con nessun altro dei metodi di sintesi finora noti. L'elevato numero di gruppi solfonici permette, a parità di molarità, di utilizzare una quantità in peso degli additivi dell'invenzione inferiore rispetto ai composti dell'arte nota. Questo rappresenta un vantaggio in quanto permette di ridurre la quantità impiegata e quindi i relativi costi.

Gli additivi di formula (I) dell'invenzione sono ottenibili a partire dagli omopolimeri o copolimeri sopra indicati aventi la funzione $-SO_2F$. Questi omopolimeri o copolimeri sono ottenibili tramite un processo di fotoossidazione dei monomeri, cioè un processo di (co)polimerizzazione in presenza di ossigeno che sfrutta l'azione di radiazioni ultraviolette.

Un processo alternativo è la polimerizzazione dei monomeri senza l'impiego di radiazioni ultraviolette e prevede l'utilizzo di sostanze che hanno la funzione di iniziatori di polimerizzazione. Si può utilizzare anche un processo misto che impiega radiazioni UV ed iniziatori di polimerizzazione come sotto definiti.

Nel primo caso il monomero perfluoro 3-oxa 5-fluorosolfonil 1-pentene ($CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$) ed eventualmente l'olefina perfluorurata nel caso di copolimerizzazione, vengono alimentati contemporaneamente al flusso di O_2 in una miscela liquida di reazione costituita da un solvente scelto tra clorofluorocarburi (CFC), idroclorofluorocarburi (HCFC), idrofluorocar-

buri (HFC), fluoroeteri (FE), idrofluoroeteri (HFE), fluorocarburi (FC) o loro miscele. Nel caso di copolimerizzazione con esafluoropropene (HFP) normalmente si opera in assenza di solvente. Durante la polimerizzazione, la miscela liquida di reazione viene mantenuta a temperatura compresa tra -100 e +50°C, preferibilmente tra -90 e -30°C, ed irradiata con radiazione ultravioletta avente lunghezza d'onda compresa tra 2.000 e 6.000 Å.

Nel secondo caso il monomero $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ed eventualmente l'olefina perfluorurata nel caso di copolimerizzazione, vengono alimentati contemporaneamente al flusso di O_2 , in una miscela liquida di reazione costituita da un solvente scelto tra i composti sopra citati. Nella miscela liquida di reazione, mantenuta a temperatura compresa tra -100 e +50°C, preferibilmente tra -90 e -30°C, viene alimentata una corrente gassosa o liquida di uno o più composti aventi uno o più legami F-Q in cui Q è scelto tra fluoro e ossigeno; quando Q è ossigeno, l'iniziatore è un composto organico contenente uno o più gruppi fluorossi. Più comunemente l'iniziatore è un composto FOR_f in cui R_f è un radicale perfluoroalchilico avente da 1 a 3 atomi di carbonio; oppure è un composto del tipo FOCF_2OF , $\text{FO}-(\text{RO})_s-\text{F}$, $\text{R}_f-(\text{RO})_s-\text{F}$ con R radicale perfluoroalchilico tipo $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, dove s è compreso tra 1 e 100. Tali iniziatori sono descritti nei brevetti US 5.142.842, US 5.258110, US 5.488.181. La portata dell'iniziatore è regolata



in modo che il rapporto molare tra l'iniziatore ed i monomeri nel mezzo di reazione sia compreso tra 0,0001 e 0,1.

Nel caso di processo misto si utilizza il processo del secondo caso in presenza di radiazioni UV.

Nei processi dell'invenzione si alimenta nel reattore ossigeno, la pressione parziale dell'ossigeno è generalmente compresa tra 0,01 e 15 atmosfere; la concentrazione del monomero $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ è generalmente compresa tra 0,001 mole/litro e la sua concentrazione molare allo stato puro. Per concentrazione molare allo stato puro, si intende che la polimerizzazione si può effettuare in presenza del monomero solfonico allo stato liquido, oppure la concentrazione massima di detto monomero nel solvente utilizzato sopra indicato. L'esperto è facilmente in grado di determinare detta concentrazione massima.

La reazione può essere condotta in modo discontinuo o continuo, prelevando in continuità dal reattore una porzione della fase liquida, sottoponendola a distillazione, rimettendo in ciclo l'eventuale solvente ed i monomeri non reagiti e recuperando il prodotto di reazione.

Nel caso dei copolimeri, la frequenza del gruppo solfonilfluoruro $-\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})-$ in catena è proporzionale al rapporto perfluoroalchilsulfonilviniletere/olefine nella miscela di reazione e può variare tra 1 e 99% delle unità costitutive complessive della catena perfluoropolieterea.

Dalle sopra descritte tecniche di polimerizzazione si ottengono perfluoropolieteri contenenti in catena gruppi perossidici. La scissione riducente del legame perossidico comporta la formazione di terminali funzionalizzati, rendendo disponibili strutture perfluoropolieteriche con terminali mono e bifunzionali del tipo -COR ($R=F$, $-OH$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_3H_7$), oppure del tipo $-OCF_2Y$ ($Y=Br, I$) e contenenti lungo la catena gruppi solfonici laterali. Questo rappresenta un ulteriore vantaggio dei prodotti dell'invenzione, in quanto si possono preparare polimeri di policondensazione utilizzando i suddetti terminali. Detti processi di scissione sono descritti nei brevetti EP 244.839 e EP 939.700 a nome della Richiedente, incorporati integralmente per riferimento, nei quali viene indicato anche l'ottenimento dei prodotti funzionali.

Per ottenere prodotti non perossidici senza scissione di catena, si sottopongono i perfluoropolieteri perossidici ad un trattamento termico a temperature generalmente comprese tra $150^{\circ}C$ e $250^{\circ}C$, oppure ad un trattamento fotochimico a temperature generalmente comprese tra $-40^{\circ}C$ e $150^{\circ}C$ in presenza di radiazioni UV aventi lunghezza d'onda compresa tra 2.000 e 6.000 A° ed in presenza di un eventuale solvente. Per fluorurazione dei prodotti così ottenuti, si ottengono prodotti aventi formula (II),(III),(IV) e (V) in cui $h=0$ ed i terminali T sono CF_2X o C_3F_7 , come sopra indicati.

Gli additivi dell'invenzione di formula (I) vengono otte-

nuti per conversione dei gruppi fluorosolfonici $-OCF_2CF_2SO_2F$ dei perfluoropolieteri non contenenti ossigeno perossidico. La conversione dei gruppi fluorosolfonici si effettua mediante idrolisi impiegando un eccesso di idrossidi di metalli M e poi carbonatando l'eccesso di idrossidi non reagiti mediante gorgogliamento di CO_2 nella soluzione acquosa. I sali inorganici insolubili ottenuti dalla reazione vengono eliminati per evaporazione a pressione ridotta dell'acqua e ripetuti lavaggi a caldo con alcool etilico assoluto e successiva filtrazione del residuo insolubile. Gli additivi dell'invenzione si isolano per evaporazione a pressione ridotta dell'etanolo.

La presente invenzione verrà meglio illustrata dai seguenti esempi, i quali hanno funzione puramente indicativa ma non limitativa della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPI

Caratterizzazione

TENSIONE SUPERFICIALE

Le tensioni superficiali delle soluzioni elettrolitiche sono state misurate con il metodo De Noüy secondo la norma ASTM D1331-89. Il metodo determina, tramite microbilancia, la massima forza F esercitabile nell'estrazione di un anello di Pt dal liquido, senza completo distacco e rottura del film superficiale. La tensione superficiale equivale alla forza che si oppone al distacco dell'anello e può essere espressa in mN/m sia come forza per unità di lunghezza che come lavoro per uni-

tà di superficie. Il valore di tensione superficiale si ricava da F mediante fattori correttivi tabulati che includono i parametri geometrici dell'anello e la densità del liquido. Tutte le misure sono state condotte a 25°C con l'apparecchiatura KSV Sigma 70, utilizzando il fattore correttivo di Huh-Mason (come descritto in Colloid Polym. Sci., 253 (1975) 566), ripetendo le misure nel tempo fino a valore costante per almeno 5 misure consecutive.

ANGOLO DI CONTATTO DINAMICO

Le proprietà bagnanti di un liquido nei confronti di un substrato solido dipendono dall'angolo di contatto θ , definito dall'intersezione dei piani tangenti alle superfici del liquido e del solido. La condizione di completo bagnamento corrisponde a θ uguale a zero, mentre θ uguale a 180° corrisponde a bagnamento nullo (goccia idealmente sferica di liquido sul substrato in condizioni di equilibrio). Tra le tecniche di misura statica e dinamica note nell'arte è stata usata per la misura dell'angolo di contatto dinamico la stessa apparecchiatura KSV Sigma 70 usata anche come tensiometro. Con questa tecnica, un campione del substrato viene connesso alla microbilancia e si misura la variazione della forza in funzione della posizione durante cicli di immersione e di emersione del solido dal liquido, registrando tensiogrammi da cui vengono ricavati, per ogni ciclo, sia l'angolo di contatto di avanzamento (θ_{adv}) che l'angolo di recessione (θ_{rec}). La differenza



tra θ_{adv} e θ_{rec} è nota in letteratura (si veda ad esempio Adv. Colloid Interface Sci., 32 (1990) 79 e J. Colloid Interface Sci., 62 (1977) 205) come isteresi termodinamica e viene associata a numerose variabili tra cui eterogeneità e rugosità del substrato. La differenza di θ_{adv} tra cicli successivi è nota come isteresi cinetica, e viene associata all'evoluzione delle caratteristiche della superficie nel tempo ed utilizzata per lo studio dell'adsorbimento progressivo sul substrato di specie tensioattive in soluzione (vedi ad esempio J. Colloid Interface Sci., 191 (1997) 303).

Tutte le misure sono state condotte a 25°C, a velocità di immersione del substrato di 6 mm/min. Come substrato sono state utilizzate lastrine stampate di polietilene a bassa densità (LDPE), avente valore di tensione superficiale critica γ_{cr} di 30 ± 1 mN/m, utilizzando misure di angolo di contatto del substrato verso liquidi puri a tensione superficiale nota.

VISCOSITÀ'

Le viscosità sono state misurate a 25°C mediante viscosimetro Cannon-Fenske secondo il metodo ASTM D 445.

DENSITÀ'

Le misure di densità sono state effettuate mediante il densimetro PAAR DMA 48 a 25°C.

CONDUCIBILITÀ SPECIFICA

Le misure di conducibilità specifica κ sono state effettuate con un conduttimetro AMEL mod. 360 (frequenza di misura

1 KHz a $\kappa > 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ e 40 Hz a κ inferiore), con cella Pt a costante di 0,995 cm.

Il sistema modello utilizzato per valutare le condizioni di misura nella miscela etilencarbonato/propilencarbonato (EC/PC) 1:1 è il sale $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Li}^+$. Nei limiti di solubilità di questo sale nel solvente, si è ottenuta linearità tra conducibilità e concentrazione.

Ogni campione è stato posto in una celletta di vetro termostata a $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ sotto agitazione magnetica, gorgogliando N_2 , anidrificato su CaCl_2 e saturato nella stessa miscela solvente anidrificata, per 20 minuti. Successivamente, ogni soluzione è stata mantenuta sotto atmosfera inerte, seguendone la variazione di conducibilità nel tempo fino a valore costante. La differenza tra il valore iniziale e quello di equilibrio era sempre intorno a 1% del valore di equilibrio. I valori di conducibilità specifica riportati negli esempi si riferiscono ad almeno 3-4 misure con deviazione entro $\pm 0,5\%$.

Esempio 1

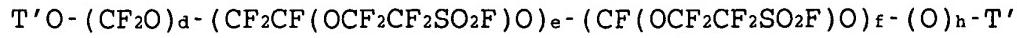
Esempio 1A

Preparazione dell'omopolimero PFPE perossidico

In un reattore in vetro di forma cilindrica (volume di 1200 ml e cammino ottico di 2 cm) munito di una guaina interna coassiale di quarzo e munito inoltre di un tubo pescante per l'introduzione dei gas, di una guaina con termocoppia per il rilevamento della temperatura interna e di un refrigerante a

ricadere mantenuto alla temperatura di -80°C vengono introdotti 1160 g di CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F e 820 g di CF₂Cl₂ alla temperatura di -62°C. Attraverso il tubo pescante si fa gorgogliare nel reattore 13 l/h di O₂. Mediante un bagno refrigerante posto esternamente al reattore si mantiene la temperatura della fase liquida reagente a -62°C per tutta la durata della prova.

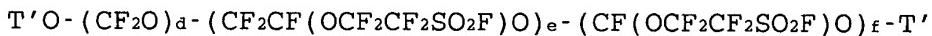
Dopo aver introdotto nella guaina in quarzo una lampada a raggi UV del tipo HANAU TQ 150 (che emette 47 watt di radiazione UV avente lunghezza d'onda compresa tra 2000 e 3000 Å°) la si accende e si continua l'irradiamento e l'alimentazione dell'ossigeno per la durata di 15 ore. Il calore della lampada UV viene controllato da un sistema di raffreddamento a ciclo chiuso. Dopo 15 ore di irradiamento viene spenta la lampada e si recupera il CF₂Cl₂ mediante evaporazione a temperatura ambiente. Si ottengono 1.076 g di un residuo oleoso incolore. Tale prodotto risulta avere (titolazione iodometrica) un contenuto di ossigeno attivo (perossidico) pari a 0,35% in peso. Il prodotto così ottenuto viene posto in un reattore munito di agitatore alla temperatura di 100°C in corrente di azoto, recuperando in una trappola raffreddata a -80°C i prodotti distillabili. Nel reattore rimangono 481 g di prodotto che risultano avere (titolazione iodometrica) un contenuto di ossigeno attivo (perossidico) pari al 0,3% in peso e all'indagine NMR ¹⁹F risulta avere la seguente struttura:



dove $T' = -CF_2Cl(1\%)$, $-CF_3(1\%)$, $-CF_2COF(30\%)$, $-COF(68\%)$; $d=26,6$;
 $e=23,5$; $f=17,2$; $h=1,2$. Il peso molecolare medio risulta di
12900.

Eliminazione dei gruppi perossidici

In un reattore in vetro di capacità 500 ml munito di agitatore, termometro e refrigerante, vengono caricati 480 g del prodotto polimerico sopra ottenuto. La temperatura viene portata a 240°C in 1 ora; si mantiene il reattore alla temperatura di 240 °C per ulteriori 2 ore. Si recuperano a fine reazione 460 g di prodotto che risulta avere (titolazione iodometrica) un contenuto di ossigeno attivo nullo e all'analisi NMR "F risulta costituito da catene polieteree del tipo:



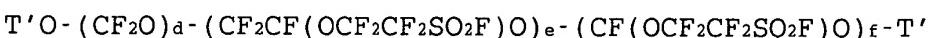
dove $T' = -CF_2Cl(1\%)$, $-CF_3(1\%)$, $-CF_2COF(60\%)$, $-COF(38\%)$;

$d=10,3$; $e=9,1$ ed $f=8,8$.

Si calcola quindi un peso molecolare medio di 5600.

Distillazione

452 g del prodotto sopra ottenuto vengono distillati alla pressione di $2,4 \cdot 10^{-2}$ mbar raggiungendo una temperatura massima in caldaia di 240°C. Si ottengono 126 g di polimero distillato. La struttura del prodotto determinata via NMR "F risulta:



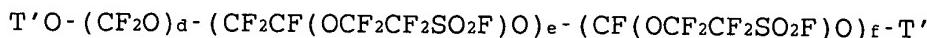
dove $T' = -CF_3$, $-CF_2COF$, $-CF_2Cl$;

$d=1,4$; $e=3,5$; $f=4,1$.



Si calcola quindi un peso molecolare medio di 2330 con un peso equivalente di 288.

Il residuo recuperato in caldaia, 271 g analizzato via NMR ¹⁹F risulta avere la seguente struttura:



dove $T' = -CF_3, -CF_2COF, -CF_2Cl; d=14,1; e=11,4; f=10,8$.

Si calcola quindi un peso molecolare medio di 7130, con un peso equivalente di 320.

Conversione dei gruppi $-SO_2F$ in gruppi $-SO_3M$

Successivamente, a partire dai prodotti ottenuti, si effettua una conversione dei gruppi fluorosolfonici $-OCF_2CF_2SO_2F$ nei corrispondenti gruppi $-OCF_2CF_2SO_3Li$, ottenendo un PFPE solfonato di litio, additivo dell'invenzione. Si opera come segue:

60 grammi di PFPE di peso molecolare 2330, pari a 188 mmoli di $-SO_2F$, vengono aggiunti, sotto agitazione ed alla temperatura di 80°C, ad una soluzione acquosa contenente un eccesso di LiOH (25,5 grammi, pari a 606 mmoli, in 600 ml di H₂O distillata); terminata l'aggiunta in circa 30 minuti, la soluzione diventa torbida a causa della formazione di LiF. Si continua a scaldare sotto agitazione per 5 ore, quindi si riporta la miscela di reazione a temperatura ambiente e si carbonata il LiOH non reagito gorgogliando anidride carbonica nella soluzione, fino a quando il pH diviene inferiore a 7.

Si evapora l'acqua a pressione ridotta, si effettua un lavaggio a caldo con alcol etilico assoluto, e si filtra su setto

poroso, eliminando in tal modo i sali inorganici (litio carbonato e litio fluoruro) insolubili in etanolo. Questa operazione viene ripetuta per 2 volte, quindi si evapora sotto pressione ridotta l'etanolo e si ottengono 50 grammi di PFPE-solfonato di litio, con una resa pari a 83%.

L'analisi del contenuto di litio, effettuata mediante la tecnica dell'Inductively Coupled Plasma (ICP), mostra una conversione totale dei gruppi $-SO_2F$ del perfluoropolietere a $-SO_3^{(-)}Li^{(+)}$ e dei terminali -COF a -COOLi⁺.

Esempio 1B

Si applica la stessa procedura di salificazione descritta nell'esempio 1A al PFPE avente PM=7130. Si ottiene un PFPE-solfonato di litio il quale è stato caratterizzato mediante analisi termogravimetrica per determinarne la stabilità termica. La termogravimetria è stata effettuata in azoto con una rampa di temperatura di 10°C/min da 30°C a 700°C. Si misura una perdita in peso del 1,5% a 150°C, del 6% a 250°C, del 20% a 300°C. Questi dati mostrano che il prodotto ha un'eccellente stabilità termica ed è adatto ad essere utilizzato in quanto le temperature di utilizzo delle celle elettrochimiche sono generalmente inferiori a 150°C.

La Differential Scanning Calorimetry individua la Tg (Onset) del PFPE-solfonato di Litio a -37°C.

Esempio 2

Si valutano le proprietà bagnanti dell'additivo dell'invenzione nei confronti di lastrine stampate di polietilene a bassa densità (LDPE) avente le caratteristiche indicate nella parte caratterizzazione "angolo di contatto dinamico".

Si utilizza il PFPE solfonato di litio ottenuto come descritto nell'esempio 1A ed avente EW=288 e $PM_n=2330$.

Si scioglie il PFPE solfonato di litio in concentrazione 1 N in una miscela di etilencarbonato/propilencarbonato EC/PC (50/50 in peso). In seguito si immerge la lastrina di polietilene nella soluzione preparata.

I dati relativi a cicli successivi di immersione ed emersione della lastrina sono mostrati in Tabella 1, dove sono riportate le misure degli angoli di contatto dinamico di avanzamento (θ_{adv}) e di recessione (θ_{rec}).

In tabella 2 è riportato il valore di tensione superficiale della soluzione di PFPE solfonato di litio in EC/PC.

Esempio 3 (di confronto)

Si valuta la capacità bagnante del sale di immide di formula $(C_4F_9SO_2)_2N^{(-)} Li^{(+)}$ ottenuto secondo la metodologia descritta nel brevetto WO99/30381, nei confronti di lastrine stampate di polietilene a bassa densità (LDPE) dell'esempio 2.

Si scioglie detto sale di immide in concentrazione 1 N in una miscela EC/PC 50/50 in peso. In seguito si immerge la lastrina di polietilene nella soluzione preparata.

I dati relativi a cicli successivi di immersione ed emersione della lastrina sono mostrati in Tabella 1, dove sono riportate le misure degli angoli di contatto dinamico di avanzamento (θ_{adv}) e di recessione (θ_{rec}).

In tabella 2 è riportato il valore di tensione superficiale della soluzione di sale di immide in EC/PC.

TABELLA 1

Numero cicli	ESEMPIO 2		ESEMPIO 3 (Cfr.)	
	(θ_{adv})	(θ_{rec})	(θ_{adv})	(θ_{rec})
1	46	< 5	65	< 10
2	< 5	< 5	64	22
3	< 5	< 5	65	25
4	< 5	< 5	67	25

TABELLA 2

	Tensione Superficiale (mNm ⁻¹)
Esempio 2	21
Esempio 3 (Cfr.)	31

Tabella 1 mette in evidenza come nel caso della soluzione contenente l'additivo PFPE solfonato di litio dell'invenzione, si ottengano già al primo ciclo angoli di contatto dinamico nettamente inferiori al caso della soluzione contenente il sale di immide. Ciò significa che la soluzione dell'esempio 2 bagna più rapidamente e più efficacemente la superficie della lastrina di polietilene rispetto alla soluzione dell'esempio 3.



Inoltre, per quanto riguarda la soluzione dell'esempio 2, la differenza tra il primo θ_{adv} e tutti gli altri angoli misurati, unita all'assenza di isteresi verificata nei cicli successivi, evidenziano la capacità dell'additivo PFPE solfonato di litio di modificare permanentemente la superficie del substrato, rendendola solvofilica.

Dai risultati dell'esempio 3, dove si evidenziano fenomeni di isteresi anche nei cicli successivi al primo, si conclude che l'additivo sale di immide non è in grado di modificare permanentemente la superficie del substrato.

Tabella 2 mette in evidenza come la tensione superficiale della soluzione 1N del sale di immide sia paragonabile alla tensione superficiale critica del polietilene $\gamma_{cr}=29-31$ mN/m. La soluzione 1N di PFPE-solfonato di litio avendo una γ nettamente inferiore alla γ_{cr} del polietilene, è in grado di bagnare più rapidamente e più efficacemente il substrato di polietilene rispetto al composto dell'arte nota.

Esempio 4

Le proprietà bagnanti conferite dall'additivo perfluoropolietereo dell'invenzione sono testate in una soluzione elettronica contenente come sale conduttivo $Li^{(+)PF_6^{(-)}}$ (high purity, battery grade) acquistato da Aldrich Chimica, Divisione della Sigma-Aldrich S.r.l.

Si prepara una soluzione 1 N di $LiPF_6$ in propilencarbonato (soluzione 1).

Si prepara una seconda soluzione addizionando alla soluzione 1 il sale di immide di formula $(C_4F_9SO_2)_2N^{(+)}$ Li $^{(+)}$ in concentrazione 0.1 N (**soluzione 2**).

Si prepara una terza soluzione addizionando alla soluzione 1 il PFPE-solfonato di Litio (EW=288) preparato secondo l'esempio 1 ed in concentrazione 0.1 N (**soluzione 3**)

Soluzione 1: soluzione 1N di LiPF₆ in PC;

Soluzione 2: soluzione 1N di LiPF₆ e 0.1N di $(C_4F_9SO_2)_2N^{(+)}$ Li $^{(+)}$ in PC;

Soluzione 3: soluzione 1N di LiPF₆ e 0.1N PFPE-solfonato di Litio (EW=288) in PC.

Sono stati misurati i valori di tensione superficiale γ , viscosità η e densità ρ delle soluzioni ottenute.

TABELLA 3

Soluzione	γ (mNm $^{-1}$)	η (cst)	ρ (g/ml)
1	41,1	5,69	1,2798
2 (Cfr)	33,0	7,51	1,3001
3	28,4	7,05	1,2890

Tabella 3 mostra che il PFPE-solfonato di Litio dell'invenzione diminuisce in maniera significativa la tensione superficiale della soluzione 1N di LiPF₆, in misura maggiore rispetto al sale di immide $(C_4F_9SO_2)_2N^{(+)}$ Li $^{(+)}$ a parità di concentrazione. I dati mostrano inoltre che la soluzione 3 dell'invenzione ha viscosità e densità inferiori rispetto alla soluzione elettrolitica contenente il sale di immide.

Esempio 5

Si preparano diverse soluzioni degli additivi perfluoropolieterei dell'invenzione in una miscela EC/PC 1:1 in peso:

Soluzione 1: soluzione 1N di PFPE-solfonato di Litio (EW=288, $M_n=2330$) in EC/PC.

Soluzione 2: soluzione 1N di PFPE-solfonato di Litio (EW=320, $M_n=7130$) in EC/PC.

Soluzione 3: soluzione 0,5N di PFPE-solfonato di Litio (EW=320, $M_n=7130$) in EC/PC.

Soluzione 4: miscela di solventi EC/PC senza additivo.

Si misura la conducibilità specifica κ a 25°C delle soluzioni preparate. I valori sono riportati in Tabella 4.

TABELLA 4

Soluzione	Concentrazione (N)	κ (mS/cm)
1	1	0,871
2	1	0,817
3	0,5	0,929
4 EC/PC (1:1)	-	0,060

I valori di conducibilità specifica mostrati in Tabella 4 mostrano come i PFPE-solfonati di Li dell'invenzione, oltre a conferire proprietà bagnanti, agiscano da elettroliti, aumentando la conducibilità specifica della miscela di solventi.

Esempio 6

E' stata misurata la conducibilità specifica κ a 25°C delle seguenti soluzioni elettroliche contenenti l'additivo PFPE

dell'invenzione:

Soluzione 1: soluzione 1M di LiPF₆ in PC;

Soluzione 2 (Cfr): soluzione 1M di LiPF₆ e 0.1N di (C₄F₉SO₂)₂N⁽⁻⁾ Li⁽⁺⁾ in PC;

Soluzione 3: soluzione 1M di LiPF₆ e 0.1N PFPE-solfonato di Litio (EW=288) in PC.

I valori di conducibilità specifica κ sono mostrati in Tabella 5.

TABELLA 5

Soluzione	κ (mS/cm)
1	5,731
2 (Cfr)	5,132
3	5,133

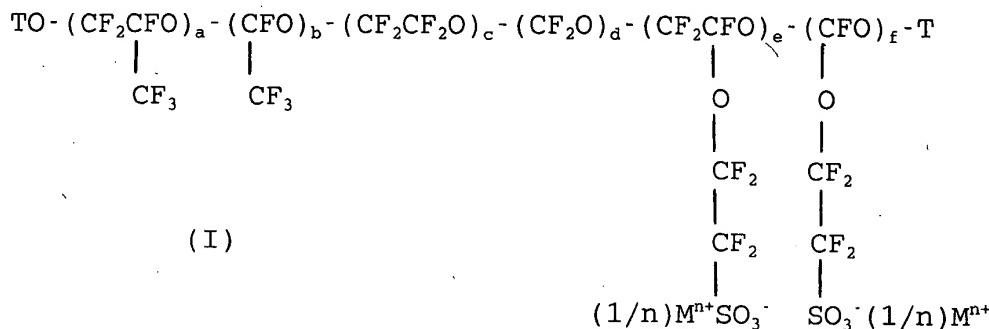
I valori mostrano come l'aggiunta del PFPE-solfonato di Li ad una soluzione di sale conduttivo LiPF₆, determini una modesta diminuzione della conducibilità specifica, dello stesso ordine di quella determinata dal sale di immide (C₄F₉SO₂)₂N⁽⁻⁾ Li⁽⁺⁾.

Questo esempio mostra che la soluzione 2 e la soluzione 3, rispettivamente contenenti il sale di immide e il PFPE solfonato di litio, danno uguali valori di conducibilità specifica.



RIVENDICAZIONI

1. Composizioni elettrolitiche comprendenti un additivo perfluoropolietereo di formula (I):



in cui:

i coefficienti d,e,f, sono numeri interi; i coefficienti a,b,c possono essere zero o numeri interi; dette unità essendo distribuite statisticamente lungo la catena, la somma a+b+c+d+e+f è tale che il peso molecolare medio numerico varia tra 500 e 5×10^5 , preferibilmente tra 1000 e 50.000;

T sono gruppi terminali scelti tra $-\text{CF}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{CF}_3, \text{Cl}$), $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-$ $(1/n)\text{M}^{\text{n}+}$, $-\text{CF}_2\text{COO}^-$ $(1/n)\text{M}^{\text{n}+}$, $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(1/n)\text{M}^{\text{n}+})_2\text{CF}_3$;

$\text{M}^{\text{n}+}$ è un catione avente valenza n=1-4 scelto tra Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , cationi metallici del gruppo IIIA, come Al^{3+} ; cationi di metalli di transizione, come Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} ;

cationi di tetraalchilammonio NR_4^+ , cationi di trialchilammonio NR_3^+ , in cui R è scelto tra H, alchile inferiore $\text{C}_1\text{-C}_4$, lineare o ramificato quando possibile.

2. Composizioni elettrolitiche secondo la rivendicazione 1
in cui M^{n+} è un catione monovalente ($n=1$), preferibilmente $M=Li^+$.
3. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-2 comprendenti inoltre:
 - uno o più solventi polari aprotici;
 - un sale conduttivo.
4. Composizioni elettrolitiche secondo la rivendicazione 3
in cui il catione del sale conduttivo è scelto nel gruppo comprendente metalli alcalini, alcalino-terrosi, metalli trivalenti, tetra-alchilammonio; l'anione è scelto tra: PF_6^- , ClO_4^- , AsF_6^- , BF_4^- , $(R_{f1}SO_2)(R_{f2}SO_2)N^-$, $R_{fv}SO_3^-$ dove R_{f1} , R_{f2} , R_{fv} sono indipendentemente scelti tra gruppi perfluoroalchilici C_1-C_4 contenenti opzionalmente eteroatomi.
5. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 3-4 in cui i solventi polari aprotici sono scelti tra 1,2-dimetossietano, 1,2-dietossietano, 1,3-diossalano, 2-metil-1,3-diossalano, 4-metil-1,3-diossalano, tetraidrofurano, 2-metiltetraidrofurano, 1,4-diossalano, N,N-dimetiformammide, dimetisolfossido, esteri carbonati quali dimetilcarbonato, dietilcarbonato, propilencarbonato, etilencarbonato.
6. Composizioni elettrolitiche secondo la rivendicazione 5
in cui i solventi sono esteri carbonati.

7. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-6 in cui la concentrazione di sale conduttivo nella soluzione elettrolitica è superiore a 0,5 moli/litro, preferibilmente compresa tra 0,5 e 2 moli/litro.
8. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-7 in cui la concentrazione dell'additivo perfluoropolietero è superiore a 10 meq/litro (calcolati come catione M^{n+}), preferibilmente compresa tra 10 meq/litro e 500 meq/litro.
9. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-8 in cui le specie ioniche sono almeno parzialmente discolte o disperse in un materiale matrice.
10. Composizioni elettrolitiche secondo la rivendicazione 9 in cui il materiale matrice è in forma di polimero solido, liquido, gel o di membrana porosa.
11. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 9-10 in cui il materiale matrice in forma di polimero solido è scelto tra polietileneossido, poliesteri, poliacrilati, polivinilidenfluoruro, poliacrilonitrile.
12. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 9-11 in cui il materiale matrice in forma di membrane solide porose è scelto tra polietilene, polipropilene avendo una tensione superficiale compresa tra 28 e 35 mN/m (dyne/cm).
13. Composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-

12. in cui l'additivo perfluoropolietereo di formula (I) è ottenibile per conversione dei gruppi fluorosolfoni-ci $-SO_2F$ in $-SO_3M$ effettuata sugli omopolimeri del monomero $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ oppure sui copolimeri di detto monomero con perfluoroolefine.
14. Composizioni elettrolitiche secondo la rivendicazione 13 in cui le perfluoroolefine sono tetrafluoroetilene e/o perfluoropropene.
15. Uso delle composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-14 in sistemi elettrochimici, quali le batterie al litio.
16. Sistema elettrochimico comprendente le composizioni elettrolitiche secondo le rivendicazioni 1-14.
17. Additivi perfluoropolieterei secondo le rivendicazioni 1-2.

Milano, 3 .01.2001

per AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

